

## 基于 Pechini 溶胶-凝胶法的染料敏化太阳能电池的优化

尹月锋<sup>1</sup>, 梁桂杰<sup>1</sup>, 张强<sup>1</sup>, 潘峥<sup>1</sup>, 李望南<sup>1</sup>, 李在房<sup>2</sup>

(1. 湖北文理学院 低维光电材料与器件湖北省重点实验室, 襄阳 441053; 2. 华中科技大学 武汉光电国家实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 采用 Pechini 溶胶-凝胶法一步反应工艺制备功能型的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 基于界面电荷复合效应探讨 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜厚对电池光电性能的影响机制, 并通过膜厚调控对电池性能进行优化。采用 UV-Vis、电化学阻抗谱以及暗态  $I-V$  测试, 系统研究了  $\text{TiO}_2$  膜厚对染料吸附量、界面电子复合过程以及电池光电性能的影响规律。结果表明, 随着  $\text{TiO}_2$  膜厚增加, 染料吸附量增加引起电池光捕获效率和光电流增加; 同时,  $\text{TiO}_2$  膜中的电子寿命缩短,  $\text{TiO}_2$ /电解质界面的电子复合几率增大导致电池光电压下降。上述综合作用使得电池效率先增加后减小, 并在膜厚为  $10.7\ \mu\text{m}$  时, 光电转化效率达到最佳值 7.75%(相同工艺条件下常规方法为 6.56%)。

**关键词:** 染料敏化太阳能电池; Pechini 溶胶-凝胶法;  $\text{TiO}_2$  膜厚; 界面电荷复合

中图分类号: TM914 文献标识码: A

## Optimization of Dye-sensitized Solar Cells Prepared by Pechini Sol-Gel Method

YIN Yue-Feng<sup>1</sup>, LIANG Gui-Jie<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>1</sup>, PAN Zheng<sup>1</sup>, LI Wang-Nan<sup>1</sup>, LI Zai-Fang<sup>2</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China; 2. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Functional  $\text{TiO}_2$  films were prepared by using a facile one-step Pechini Sol-Gel method. The intrinsic contribution mechanism of film thickness to the photo-to-electric performance of DSSC was explored with analysis of interfacial charge recombination effects, on which, the characteristics of DSSC were optimized *via* film thickness controlling. The influence of  $\text{TiO}_2$  film thickness on dye absorption, charge recombination process and photovoltaic performance of DSSC were by UV-Vis, electrochemical impedance spectroscopy and  $I-V$  test under dark condition, respectively. The results show that as  $\text{TiO}_2$  film thickness increases, the light harvesting efficiency and photocurrent of DSSC increase, which were induced by the enhancement of dye absorption. However, the photovoltage decreases gradually with the increase of electron recombination probability. As an increase, combination of the positive and negative effects above enables the Pechini-type DSSC efficiency first increase and then decline, with an optimum efficiency of 7.75% at the film thickness of  $10.7\ \mu\text{m}$ , in contrast to 6.5% of the routine method.

**Key words:** dye-sensitized solar cells; pechini Sol-Gel method;  $\text{TiO}_2$  film thickness; interfacial charge recombination

染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)作为第三代太阳能电池, 以其高效率、工艺简

收稿日期: 2015-11-24; 收到修改稿日期: 2016-02-01

基金项目: 湖北省自然科学基金(2013CFB064); 国家自然科学基金(51502085)

Natural Science Foundation of Hubei Province (2013CFB064); National Natural Science Foundation of China (51502085)

作者简介: 尹月锋(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: lgj511011@163.com

通讯作者: 梁桂杰, 讲师. E-mail: guijie-liang@hotmail.com

单、成本低廉等特点成为新能源领域的研究热点<sup>[1-4]</sup>。在 DSSC 中,  $\text{TiO}_2$  薄膜的表现形貌决定染料分子的吸附量<sup>[5-6]</sup>;  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$  晶粒之间的界面接触情况制约着电子的传输性能<sup>[7]</sup>。因此,  $\text{TiO}_2$  薄膜的微观结构, 如介孔分布以及  $\text{TiO}_2$  晶粒之间的连接等对 DSSC 的光电性能至关重要。为了提高 DSSC 的光电性能, 通常对  $\text{TiO}_2$  光阳极进行改性<sup>[8-10]</sup>。目前, 较常用的方法是在  $\text{TiO}_2$  膜外层制备大颗粒散射层, 通过散射层对光的高效利用增强电池吸光性能<sup>[8-9]</sup>; 在  $\text{TiO}_2$  膜上或  $\text{TiO}_2$  与 ITO 玻璃之间制备小颗粒致密层, 通过致密层改善晶粒之间以及  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$  玻璃之间的连接性能<sup>[11-12]</sup>。为了使吸光性能和电子传输性能同时得以改善, 往往需要在  $\text{TiO}_2$  薄膜上先后制备不同的致密层和散射层, 通过多层结构的协同作用达到综合改性效果<sup>[10, 13]</sup>。但是, 多层结构的  $\text{TiO}_2$  薄膜所采用的多步复杂制备工艺限制了其大规模生产。

为了简化  $\text{TiO}_2$  膜改性工艺, 推进 DSSC 实用化进程, 前期工作中, 我们采用 Pechini 溶胶-凝胶法, 通过一步反应工艺制备功能型的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 并研究了 Pechini 前驱体中 PEG 交联剂分子量与电池性能的关系, 发现由 PEG-1000 获得的电池性能最佳<sup>[14]</sup>。而在 DSSC 中,  $\text{TiO}_2$  膜的厚度是决定电池性能的又一重要因素。因此, 针对 Pechini 方法, 探讨其工艺对应的最佳薄膜厚度对于 DSSC 性能优化来说至关重要。另外, DSSC 中的电荷复合机制对器件的优化与设计具有直接指导意义。为此, 本工作将基于界面电荷复合效应, 探讨 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度对电池光电性能的影响机制, 以此通过膜厚调控实现电池的性能优化。

## 1 实验方法

### 1.1 Pechini 型 $\text{TiO}_2$ 浆料合成

药剂除特别说明外, 均为分析纯国药集团化学试剂, 使用前进行干燥处理。首先, 取一定量的 PEG-1000(分子量为 1000)置于三口烧瓶中, 加热至  $70^\circ\text{C}$ ; 在搅拌条件下, 加入四异丙氧基钛( $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ ), 恒温搅拌 30 min; 接着, 加入柠檬酸(CA)并搅拌 30 min; 然后向混合液中加入  $\text{TiO}_2$  粉体(P25, Degussa), 将温度升至  $130^\circ\text{C}$ , 持续恒温搅拌 2 h, 得到均匀的 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  浆料。上述  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ , CA 和 PEG-1000 的摩尔比为 1:6:12;  $\text{TiO}_2$  粉体与  $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$  的摩尔比为 7:1。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 薄膜制备与 DSSC 组装

选用 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  浆料和常规的 P25  $\text{TiO}_2$  胶质浆料(Dyesol 公司), 参照文献[15]制备 Pechini 型和常规型  $\text{TiO}_2$  膜。 $\text{TiO}_2$  膜厚通过胶带(3M 公司, 30~50  $\mu\text{m}$ )层数和浆料浓度等工艺条件来调节。采用五种不同工艺条件制备不同厚度  $\text{TiO}_2$  膜(S1~S5), 并对同一工艺下制备的 Pechini 型和常规型  $\text{TiO}_2$  膜进行对比研究。铂对电极的制备和 DSSC 组装参照文献[16]。电解质以乙腈为溶剂, 组成为 0.1 mol/L LiI、0.05 mol/L  $\text{I}_2$ 、0.6 mol/L 离子液体 DMPII(1, 2-二甲基-3-丙基碘化咪唑)和 0.5 mol/L 的 TBP(4-叔丁基吡啶)。

### 1.3 测试与表征

用扫描电镜(X-650, HITACHI)观察  $\text{TiO}_2$  膜表面形貌, 测试加速电压为 10 kV。采用 X 射线衍射仪(D/Max-RB-ray, 日本 Rigaku)分析  $\text{TiO}_2$  膜晶相结构。 $\text{TiO}_2$  膜厚由台阶仪(Dektak8, Veeco)测定。

$\text{TiO}_2$  膜上染料吸附量通过解吸附染料在溶液中的吸光度来表征: 将敏化的  $\text{TiO}_2$  膜浸入到 0.05 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 待染料从  $\text{TiO}_2$  膜上解吸附完全, 采用 UV-Vis(Shimadzu UV-2600)测试解吸液吸光度( $A$ ), 根据测得的 N719 染料摩尔消光系数( $\epsilon$ ), 代入朗伯比尔定律:  $A=\epsilon \cdot d \cdot c$ , 得出解吸液中染料的浓度( $c$ ), 进而得到染料的吸附量。

采用 I-V 测试系统(Newport, 美国)在 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  光强下测试电池  $I-V$  曲线。电池受光面积为  $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 。在 IPCE/QE 系统(Newport, 美国)中测试电池的单体光光电转化效率(IPCE)。采用 Oriel 71640 型硅探测器对单色光波长进行校准。

在电化学工作站(Autolab PGSTAT-30)中对电池进行暗条件下恒电位阻抗测试。外加偏压为  $-0.7\text{ V}$ , 扫描频率为 0.01 Hz~1 MHz, 正弦扰幅为  $\pm 10\text{ mV}$ 。数据采用 Z SimpWin 软件(v3.1, Princeton Applied Research)进行拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 膜的微观形貌和晶态结构

图 1 显示 Pechini 和常规方法制备的  $\text{TiO}_2$  膜中  $\text{TiO}_2$  颗粒分布均匀, 无明显团聚。与常规方法相比, Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜质地更加疏松。这是因为在 Pechini 方法中, 交联聚酯网络烧结气化后产生的剩余空间使得成型后的  $\text{TiO}_2$  膜空隙增加, 膜整体变得疏松<sup>[14]</sup>。该现象将有利于改善  $\text{TiO}_2$  膜的比表面积及其对染料的吸附性。另外, Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜晶粒间的

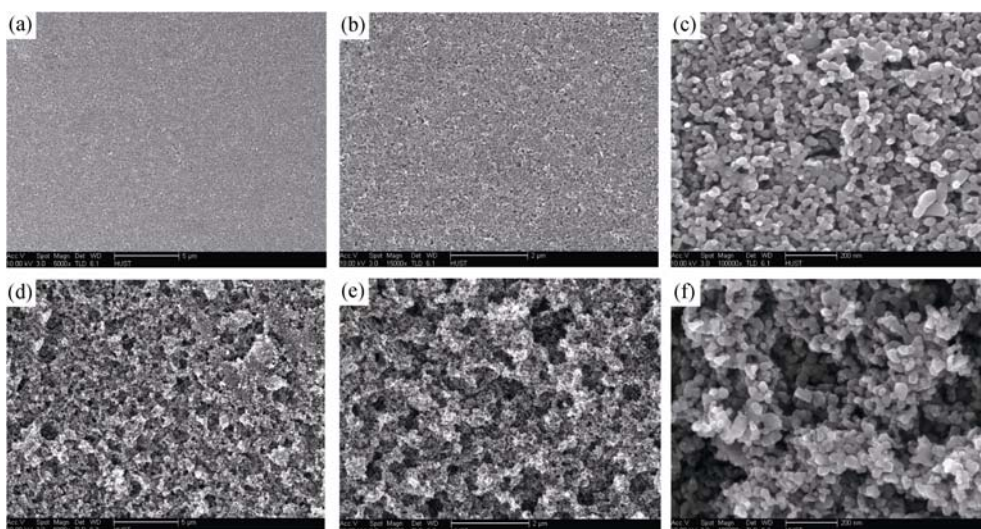


图 1 不同放大倍率常规方法(a~c)和 Pechini 方法(d~f)制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 照片  
Fig. 1 Different magnification SEM images of routine TiO<sub>2</sub> films (a,b,c) and Pechini films (d, e, f)

连接性较常规方法有所提升,如图 1 中(c)和(f)所示。这是因为 Pechini 方法中 Ti(iOPr)<sub>4</sub> 水解生成的 TiO<sub>2</sub> 填充在 P25 TiO<sub>2</sub> 晶粒之间使其连接性能改善,这将有助于增强 TiO<sub>2</sub> 薄膜体相中的电子传输性能。

图 2 显示样品在  $2\theta=25.4^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $37.7^\circ$ 、 $47.9^\circ$ 、 $54.0^\circ$  和  $55.0^\circ$  处出现特征衍射峰,分别对应锐钛矿(101)、金红石(110)、锐钛矿(004)、锐钛矿(200)、金红石(105)和金红石(211)晶面<sup>[17]</sup>。其中, Pechini 型 TiO<sub>2</sub> 膜中,锐钛矿相最大衍射峰( $2\theta=25.4^\circ$ )和金红石相最大衍射峰( $2\theta=27.4^\circ$ )处的衍射强度分别为  $I_A=1537$  和  $I_R=241.3$ 。代入公式(1)<sup>[18]</sup>计算得出,锐钛矿相的质量分数为 83.4%,相应地金红石相为 16.6%;同样方法可以得出,常规型 TiO<sub>2</sub> 膜中锐钛矿相和金红石相分别占 82.5%和 17.5%。该晶相成份比例与通常 DSSC 文献一致,说明该 Pechini 型 TiO<sub>2</sub> 膜适合用于 DSSC 中。

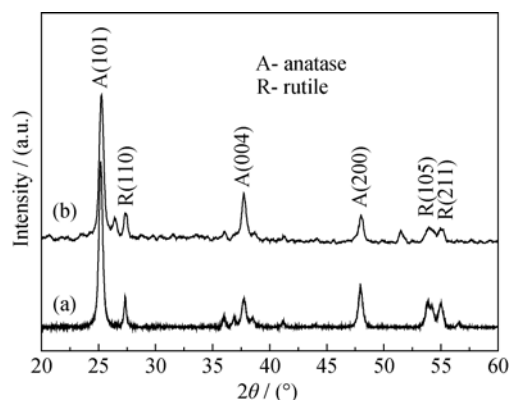


图 2 常规方法(a)和 Pechini 方法(b)制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films of (a) routine-type and (b) Pechini-type

$$w(A)\% = \frac{1}{1 + 1.265 \times I_R / I_A} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $w(A)$  为锐钛矿相的质量分数;  $I_A$  和  $I_R$  分别代表锐钛矿相和金红石相的最大衍射峰的衍射强度。

下面通过调控 TiO<sub>2</sub> 膜厚探讨其对染料吸附性和电子传输性能的影响,从而对电池性能进行优化。

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 膜上染料的吸附量

N719 染料在 390 nm 和 530 nm( $\pi \rightarrow \pi^*$  分子内电子跃迁)处出现特征吸收峰,见图 3(a)。根据图 3(b)中吸光度-浓度拟合直线的斜率得出 N719 在乙醇中的摩尔消光系数( $\epsilon$ )为  $(13850 \pm 570) \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。Pechini 型 TiO<sub>2</sub> 膜对染料的吸附曲线见图 3(c),相应的吸附量( $Q$ )见表 1,其值均高于相同工艺条件下制备的常规型 TiO<sub>2</sub> 膜的吸附值。这是由于, Pechini 型 TiO<sub>2</sub> 薄膜疏松度增加,膜的比表面积增大,造成染料吸附量增大。另外,染料的吸附量随 TiO<sub>2</sub> 膜厚的增加而逐渐增大,这是由单位面积薄膜内部留给染料上染的空位数增多引起的,有助于增强电池的吸光效率。

## 2.3 DSSC 的光电性能

图 4(a)及表 1 中的  $I-V$  数据显示, Pechini 型薄膜对应的电池短路光电流密度( $J_{SC}$ )随着 TiO<sub>2</sub> 膜厚增加,先增加后减小,并在膜厚为  $(10.7 \pm 0.4) \mu\text{m}$  时  $J_{SC}$  达到最大。这是因为 TiO<sub>2</sub> 膜厚越大,吸附的染料分子数越多,捕获的光子数越多,相同转化率下产生的光电流越大;而膜厚超过  $10.7 \mu\text{m}$  后,由于电池内部阻抗的增加导致光电流的减小。另一方面,电池的开路光电压( $V_{OC}$ )随 TiO<sub>2</sub> 膜厚的增加而减小,这

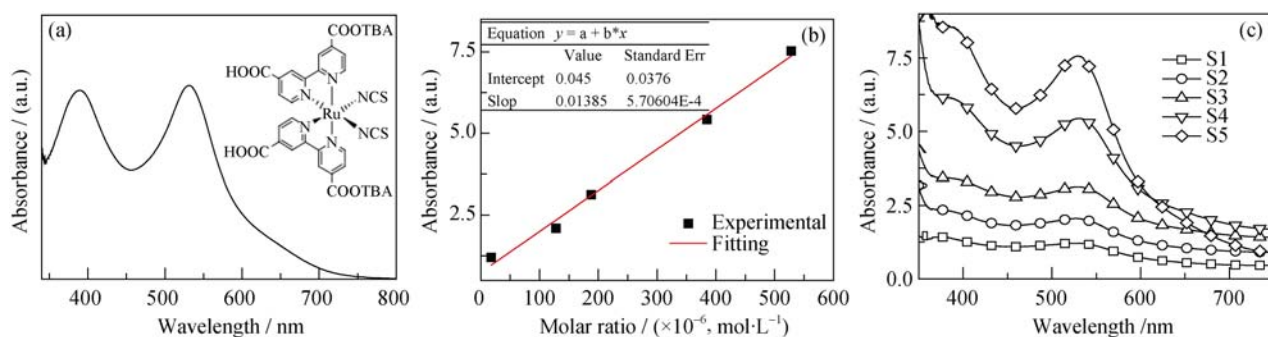


图 3 N719 在乙醇中的吸光度(a)及其在 530 nm 处的消光系数拟合图(b); (c) N719 在解吸液中的吸光度  
Fig. 3 Absorbance spectra of N719 dyes in ethanol (a) and the fitting plot of the extinction coefficient at 530 nm (b), and absorbance spectra of N719 dyes in desorption solvent (c)

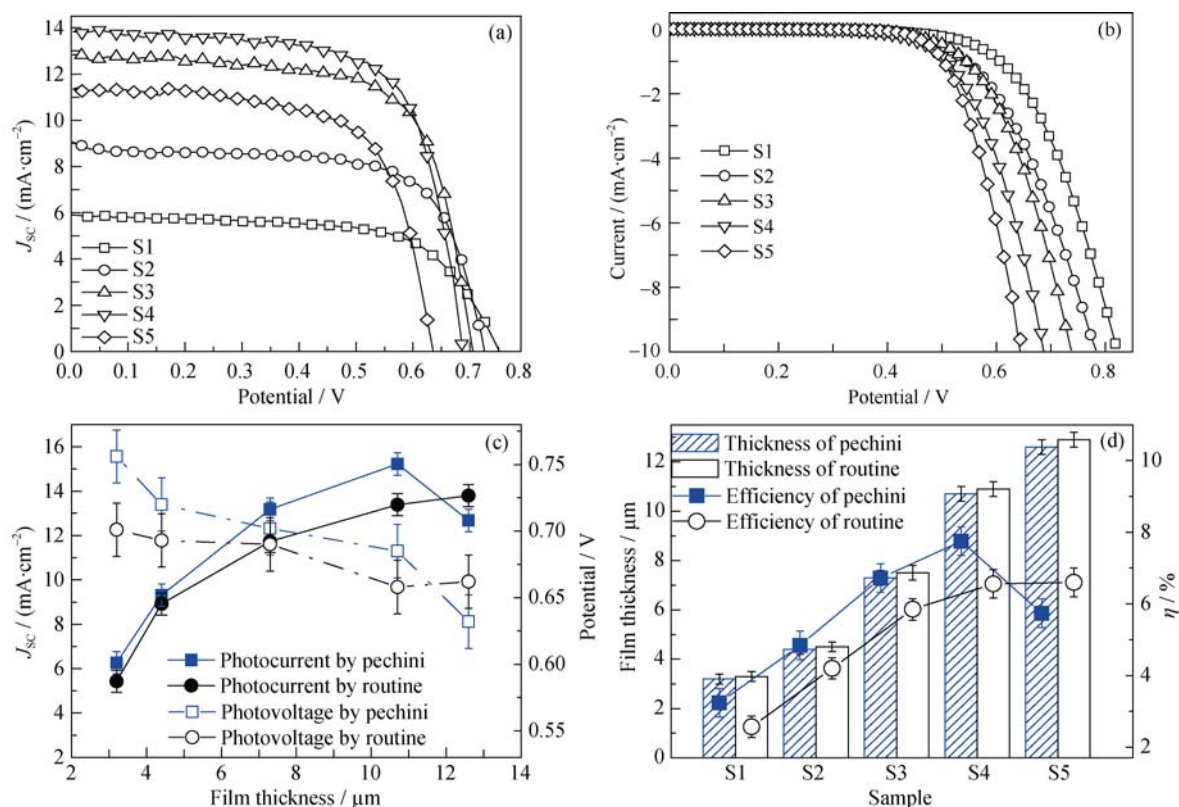


图 4 光照(a)和暗环境下(b)Pechini 型 DSSC 的  $I-V$  曲线, 光电流/光电压(c)以及光电转化效率(d)随膜厚的变化关系图

Fig. 4  $I-V$  curves of Pechini-type DSSC

(a) Under illumination of  $100 \text{ mW/cm}^2$ ; (b) Under dark condition. Plots of (c) photovoltage/photocurrent-film thickness and (d) conversion efficiency-film thickness

可能跟电池界面电子复合作用与电荷转移阻抗的变化有关。光电流和光电压综合变化的结果使电池效率( $\eta$ )呈现先增加后减小趋势, 并在膜厚为  $(10.7 \pm 0.4) \mu\text{m}$  时, 电池效率达到最佳值 7.75%。相同工艺条件下, 常规方法所得效率为 6.56%。图 4(b)暗态  $I-V$  曲线显示, 电池暗电流随  $\text{TiO}_2$  膜厚增加依次增大, 这表明电池中光生电子的复合速率明显增大, 正是该电子复合作用在一定程度上造成电池的光电流和光电压值的削弱。

图 4(c)和(d)显示, 与常规方法相比, 在同一工

艺条件下, 由 Pechini 方法制备的  $\text{TiO}_2$  膜对应的电池效率显著提高, 这可能是由 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜较大的染料吸附量(数据见表 1)和较好的界面电子传输性能所致(后面 EIS 部分将做分析)。另外, Pechini 方法对应的  $\text{TiO}_2$  膜的最佳膜厚比常规方法明显偏薄, 这可能是由于 Pechini 方法制备的  $\text{TiO}_2$  膜结构更加疏松, 比表面积大, 对染料的吸附性能更好。因此, 在达到同样的最佳染料吸附量时, Pechini 方法所需的  $\text{TiO}_2$  膜厚比常规方法更薄, 这将有利于满足 DSSC 轻薄化发展的需求。



表 1 染料吸附量、电化学阻抗及其电池的光电性能参数

Table 1 Absorbance, EIS and photo-to-electric parameters of DSSC prepared by Pechini Sol-Gel method

	Method type	Thickness /μm	$Q/( \times 10^{-7},$ mol·cm <sup>-2</sup> )	$R_{ct2}$ /Ω	$R_{ct3}$ /Ω	$f_{min}$ /Hz	$\tau_e$ /ms	$V_{oc}$ /V	$J_{sc}$ /(mA·cm <sup>-2</sup> )	$ff$	$\eta$ /%
S1	Routine	3.3±0.1	0.583	36.7	8.7	15.5	10.3	0.701	5.43	0.675	2.57
	Pechini	3.2±0.1	0.715	44.5	10.6	11.2	14.2	0.756	6.27	0.683	3.24
S2	Routine	4.5±0.2	0.978	22.9	8.3	23.0	6.9	0.693	8.92	0.679	4.20
	Pechini	4.4±0.2	1.318	35.3	7.9	14.5	11.0	0.720	9.31	0.722	4.84
S3	Routine	7.5±0.2	1.524	13.7	7.7	46.4	3.4	0.690	11.73	0.721	5.85
	Pechini	7.3±0.1	2.095	23.4	9.3	26.3	6.1	0.702	13.18	0.726	6.72
S4	Routine	10.9±0.2	2.230	10.1	10.8	83.3	1.9	0.658	13.39	0.744	6.56
	Pechini	10.7±0.4	3.768	16.7	7.6	35.0	4.5	0.685	15.22	0.743	7.75
S5	Routine	12.9±0.3	3.441	6.6	7.2	100.2	1.3	0.662	13.87	0.719	6.60
	Pechini	12.6±0.3	5.304	13.1	8.3	87.3	1.8	0.632	12.68	0.717	5.74

2.4 电极界面的电子传输/复合过程

为了进一步弄清电池中的界面电荷复合过程, 采用外加偏压下的交流阻抗谱(EIS)进行表征。图 5(a)Nyquist EIS 显示样品阻抗谱均由高频区 ( $10^3\sim 10^5$  Hz)和低频区( $0.1\sim 10^3$  Hz)的两个半圆组成, 分别对应着 Pt 电极/电解质界面电荷传输(阻值为

$R_{\text{ct}3}$ )和  $\text{TiO}_2$  薄膜内部及  $\text{TiO}_2$ /电解质界面的电荷传输过程(阻值为  $R_{\text{ct}2}$ )<sup>[19-20]</sup>。五种样品的  $R_{\text{ct}3}$  值相差不大, 这是因为电池中均使用了相同的 Pt 电极和电解质。 $R_{\text{ct}2}$  值随  $\text{TiO}_2$  膜厚增加而依次减小, 这说明  $\text{TiO}_2$  膜厚增加光阳极/电解质界面电荷复合的抑制作用减弱, 二者界面处的电荷复合几率增大, 这将影响注入到  $\text{TiO}_2$  导带上电子的有效传输和收集过程。根据图 5(b) Bode EIS 图中低频区特征峰的频率值  $f_{\text{min}}$  得出  $\text{TiO}_2$  膜中的电子寿命( $\tau$ ),  $\tau=1/(2\pi f_{\text{min}})$ 。表 1 数据居显示, 电子寿命随  $\text{TiO}_2$  膜厚增加而逐渐减小, 这与从 Nyquist EIS 结果中得到电荷复合作用增强的结论相一致, 从而揭示了  $\text{TiO}_2$  膜厚增加导致电池暗电流增加和光电压下降的本质原因。

另外, 在同一工艺条件下, 与常规型  $\text{TiO}_2$  膜相比, Pechini 型膜的内部及其与电解质界面处的电荷传输阻抗  $R_{\text{ct}2}$  明显增大, 同时  $\text{TiO}_2$  膜中的电子寿命  $\tau$  增长, 这说明 Pechini 型膜的界面电荷复合几率减小, 电荷传输性能得到优化, 这是 Pechini 型电池效率优于常规型电池的一大原因。

2.5 电池的 IPCE 性能分析

样品 IPCE 值随  $\text{TiO}_2$  膜厚增加先增大后减小, 并且在膜厚为( $10.7\pm 0.4$ )  $\mu\text{m}$  时 IPCE 值达到最佳(见图 6), 这与电池的光电流和光电转化效率的变化趋势相一致。IPCE 由光捕获效率(LHE)、电子注入效率( $\phi_{\text{inj}}$ )和电子收集效率( $\eta_{\text{c}}$ )三个参量共同决定, 即  $IPCE=LHE\cdot\phi_{\text{inj}}\cdot\eta_{\text{c}}$ <sup>[21]</sup>。 $\text{TiO}_2$  膜厚对 DSSC 光电转化性能的贡献可以通过 IPCE 参量进行分析: 一方面,  $\text{TiO}_2$  膜厚增加引起染料的吸附量增加, 导致电池的光捕获效率增加( $LHE=1-10^{-T\sigma(\lambda)}$ , 式中  $\sigma(\lambda)$  是关于染料消光系数的函数,  $\lambda$  为波长); 另一方面,  $\text{TiO}_2$  膜厚增加引起  $\text{TiO}_2$ /电解质界面电子传输电阻增加, 电子复合作用增大, 导致电池中电子注入及电子收集

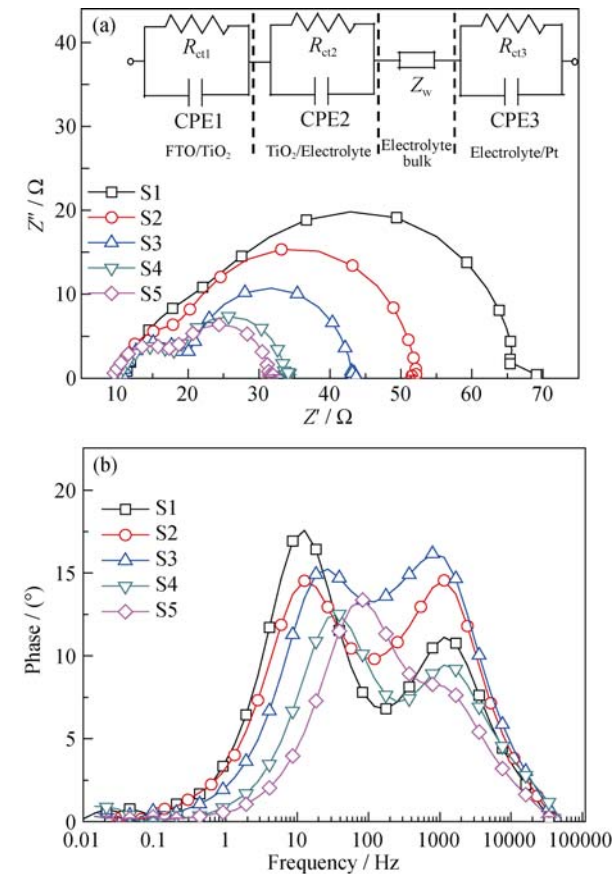


图 5 暗态条件-0.7 V 偏压下 Pechini 型 DSSC 的 EIS 图谱

Fig. 5 EIS spectra of Pechini-type DSSC with -0.7 V external bias potential under dark condition

(a) Nyquist EIS; (b) Bode EIS. The top view in figure (a) is equivalent circuit of DSSC

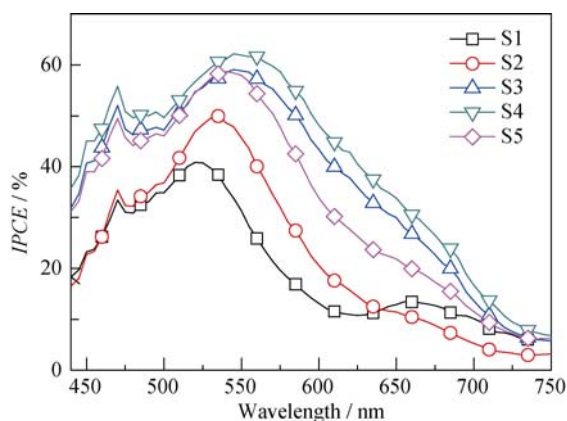


图 6 由 Pechini 法制备的 DSSC 的 IPCE 曲线

Fig. 6 IPCE curves of Pechini-type DSSC

效率下降。上述综合作用使电池 IPCE 和光电转化效率呈现先增加后减小趋势。

### 3 结论

采用 Pechini 溶胶-凝胶法一步反应工艺制备了功能型  $\text{TiO}_2$  薄膜。Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜质地疏松且晶粒之间的连接性能提高, 使得其染料吸附量和界面电荷传输性能明显优于常规型  $\text{TiO}_2$  膜。通过调控 Pechini 型  $\text{TiO}_2$  膜厚对 DSSC 性能进行优化。结果发现, 随着  $\text{TiO}_2$  膜厚增加, 染料吸附量增加引起电池光捕获效率和光电流增加; 同时,  $\text{TiO}_2$  膜中的电子寿命减小,  $\text{TiO}_2$ /电解质界面的电子复合作用增大导致电池光电压下降。上述综合作用使电池的 IPCE 和光电转化效率先增加后减小, 并在膜厚为  $10.7 \mu\text{m}$  时, 光电转化效率达到最佳值 7.75%。该研究对于开发新型高效的 Pechini 型 DSSC 有着重要意义。

### 参考文献:

- [1] O'REGAN B, GRAETZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [2] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 2001, **414**(6861): 338–344.
- [3] CHEN WEI, LIU YANG-QIAO, LUO JIAN-QIANG, *et al.* Fabrications of  $\text{TiO}_2$  photoanodes for flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(6): 561–570.
- [4] CHEN ANG-RAN, ZHAO WEI, CUI HOU-LEI, *et al.*  $\text{TiO}_2$  nanowires infiltrated with graphene-decorated mesoporous  $\text{TiO}_2$  for enhanced dye-sensitized solar cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 891–896.
- [5] WEN P, HAN Y, ZHAO W. Influence of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals fabricating dye-sensitized solar cell on the absorption spectra of N719 sensitizer. *International Journal of Photoenergy*, 2012, **2012**(2): 91–98.

- [6] WANG Z S, KAWAUCHI H, KASHIMA T, *et al.* Significant influence of  $\text{TiO}_2$  photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**(13): 1381–1389.
- [7] LIU WEI-QING, LIANG ZHONG-GUAN, KOU DONG-XING, *et al.* Electron distribution and contact interface transfer process in bilayer  $\text{TiO}_2$  films of dye sensitized solar cell. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, **33**(12): 2697–2702.
- [8] NIAKI A H G, BAKHSHAYESH A M, MOHAMMADI M R. Double-layer dye-sensitized solar cells based on Zn-doped  $\text{TiO}_2$  transparent and light scattering layers: Improving electron injection and light scattering effect. *Solar Energy*, 2014, **103**(6): 210–222.
- [9] LI K, XU J, SHI W, *et al.* Synthesis of size controllable and thermally stable rice-like brookite titania and its application as a scattering layer for nano-sized titania film-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(6): 1886–1896.
- [10] YAO P C, HANG S T. Enhancing photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells by multi-layered nanostructured titanium oxide photoelectrode. *Solar Energy*, 2014, **108**: 322–330.
- [11] KIM D H, WOODROOF M, LEE K, *et al.* Atomic layer deposition of high performance ultrathin  $\text{TiO}_2$  blocking layers for dye-sensitized solar cells. *ChemSuschem*, 2013, **6**(6): 1014–1020.
- [12] WANG Y. The Functions of compact  $\text{TiO}_2$  blocking layers in dye-sensitized solar cells investigated by direct photoelectrochemical methods. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 2013, **5**: 293–296.
- [13] LIU G, PENG M, SONG W, *et al.* An 8.07% efficient fiber dye-sensitized solar cell based on a  $\text{TiO}_2$  micron-core array and multi-layer structure photoanode. *Nano Energy*, 2014, **11**: 341–347.
- [14] LIANG G, XU J, XU W, *et al.* Dye-sensitized nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films based on Pechini Sol-Gel method using PEG with different molecular weights. *Journal of Optoelectronics & Advanced Materials*, 2010, **12**(8): 1758–1764.
- [15] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO I, *et al.* Conversion of light to electricity by CIS- $x_2$ bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) Ruthenium(II) charge-transfer sensitizers ( $x = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$ , and  $\text{SCN}^-$ ) on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**(14): 6382–6390.
- [16] 梁桂杰, 钟志成, 许杰, 等. 基于新型交联聚合物电解质的准固态染料敏化太阳能电池. *物理化学学报*, 2012, **28**(12): 2852–2860.
- [17] HORE S, VETTER C, KERN R, *et al.* Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(9): 1176–1188.
- [18] SPURR R A, MYERS H. Quantative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, 1957, **29**(5): 760–762.
- [19] QING W, JACQUES E M, MICHAEL G. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(31): 14945–14953.
- [20] FABREGAT-SANTIAGO F, BISQUERT J, GARCIA-BELMONTE G, *et al.* Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, **87**(1): 117–131.
- [21] NAZEERUDDIN M K, PÉCHY P, RENOARD T, *et al.* Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ -based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(8): 1613–1624.